

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-132117

(43)Date of publication of application : 24.05.1989

(51)Int.Cl. H01L 21/20
H01L 21/84

(21)Application number : 63-198347 (71)Applicant : CANON INC
(22)Date of filing : 08.08.1988 (72)Inventor : YONEHARA TAKAO
YAMAGATA KENJI
NISHIGAKI YUJI

(30)Priority

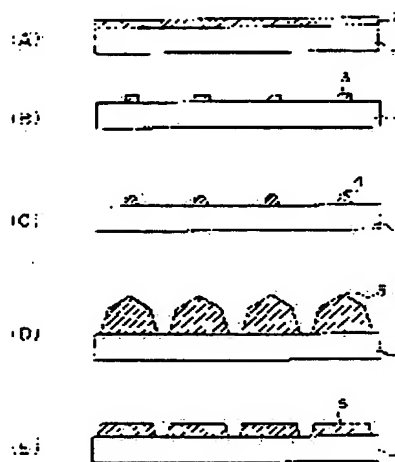
Priority number : 62198690 Priority date : 08.08.1987 Priority country : JP

(54) CRYSTAL GROWTH METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a single crystal growth method practically applicable to devices and capable of making three-dimensionally integrated devices, devices with large area and various devices with excellent characteristics by thermally treating fine original seeds formed on a surface of a substrate to cause aggregation so that the seeds are changed into single crystal seeds with their surface orientations controlled, and by causing single crystals to grow on the seeds.

CONSTITUTION: By providing original seeds 3 each having a small surface area large enough to cause aggregation on the surface of a substrate 1 having a small nucleation density and by thermally treating the original seeds 3 to cause aggregation, the original seeds 3 are changed into single crystal seeds 4 with their surface orientations controlled. Then a crystal growth treatment is performed to cause a single crystal 5 to grow on the seed 4. For example, on the substrate 1 made by stacking an SiO₂ layer on a silicon wafer, a Ge very thin film 2 of 200Å thickness is stacked, and original seeds 3 each having a length of 2μm are formed by patterning at intervals of 50μm. After heat-treatment in Ar atmosphere at 750° C for 1 hour for forming aggregates 4, by using the aggregate 4 consisting of a single crystal as a seed, a single crystal 5 whose size is 40W50μm is caused to grow by heteroepitaxial growth of the silicon 5 by a CVD method.



LEGAL STATUS

R2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-132117

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)5月24日

H 01 L 21/20
21/84

7739-5F
7739-5F

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全8頁)

⑭ 発明の名称 結晶の成長方法

⑰ 特 願 昭63-198347

⑱ 出 願 昭63(1988)8月8日

優先権主張 ⑳ 昭62(1987)8月8日㉑ 日本(JP)㉒ 特願 昭62-198690

⑲ 発 明 者	米 原 隆 夫	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	山 方 憲 二	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	西 垣 有 二	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑰ 出 願 人	キャノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑰ 代 理 人	弁理士 福森 久夫		

明 細 書

1. 発明の名称

結晶の成長方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基体上に単結晶性の種子を配し、該種子を起点として単結晶を成長させる結晶の成長方法において、

核形成密度の小さい表面を有する基体の表面に、凝集するに充分微細な表面積を有する原種子(primary seed)を配し、

該原種子に凝集を生起させる熱処理を施し、面方位の制御された単結晶性の種子とし、

該単結晶性の種子を起点として単結晶を成長させる結晶成長処理を施すことを特徴とする結晶の成長方法。

(2) 非核形成面は非晶質絶縁膜である請求項1に記載の結晶の成長方法。

(3) 原種子の膜厚は0.1 μ m以下である請求

項1又は請求項2に記載の結晶の成長方法。

(4) 熱処理の温度は、原種子の融点以下である請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の結晶の成長方法。

(5) 原種子の熱処理を水素雰囲気中で行う請求項1に記載の結晶の成長方法。

(6) 原種子の材料はゲルマニウム、シリコン、銅、銀、白金、パラジウム、Pt-Si合金あるいはInSn合金の中より選ばれる請求項1に記載の結晶の成長方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、例えば、半導体集積回路、光集積回路、磁器回路等の電子素子、光素子、磁気素子、圧電素子、あるいは、表面音響素子等に使用される結晶の成長方法に関する。

[従来技術]

従来、半導体電子素子や光素子等に用いられる薄膜の単結晶は、単結晶基板上にエピタキシャル成長させることで形成されていた。例え

ば、Si単結晶基板（シリコンウェハ）上には、Si、Ge、GaAs等が液相、気相または固相からエピタキシャル成長することが知られており、また、GaAs単結晶基板上には、GaAs、GaAlAs等の単結晶がエピタキシャル成長することが知られている。このようにして形成された半導体薄膜を用いて、半導体素子および集積回路、半導体レーザやLED等の発光素子等が作製される。

また、最近、二次元電子ガスを用いた超高速トランジスタや、量子井戸を利用した超格子素子等の研究開発が盛んであるが、これらを可能にしたのは、例えば超高真空を用いたMBE（分子線エピタキシー）やMOCVD（有機金属化学気相法）等の高精度エピタキシャル技術である。

このような単結晶基板上のエピタキシャル成長では、基板の単結晶材料とエピタキシャル成長層との間に、格子定数と熱膨張係数とを整合させる必要がある。この整合が不十分であると格子欠陥がエピタキシャル層に発達する。また基板を構成

した安価なガラス上に素子をアレー状に配列する太陽電池や液晶画素のスイッチングトランジスタ等の大面積半導体装置の研究開発も年々盛んになりつつある。

これら両者に共通することは、半導体の薄膜単結晶を非晶質絶縁物上に形成し、そこにトランジスタ等の電子素子を形成する技術が必要とすることである。その中でも特に、非晶質絶縁物上に高品質の単結晶半導体を形成する技術が望まれている。

一般的に、SiO₂等の非晶質絶縁物基板上に薄膜を堆積させると、基板材料の長距離秩序の欠如によって、堆積膜の結晶構造は非晶質又は多結晶となる。ここで非晶質膜とは、最近接原子程度の近距離秩序は保存されているが、それ以上の長距離秩序はない状態の膜であり、多結晶膜とは、特定の結晶方位を持たない単結晶粒が粒界で隔離されて集合した膜である。

例えば、SiO₂上にSi単結晶をCVD法によって形成する場合、堆積温度が約600℃以下

する元素がエピタキシャル層に拡散することもある。

このように、エピタキシャル成長による従来の薄膜単結晶の形成方法は、その基板材料に大きく依存する事が分る。Mathews等は、基板材料とエピタキシャル成長層との組合せを調べている（EPITAXIAL GROWTH, Academic Press, New York, 1975 ed. by J. W. Mathews）。

また、基板の大きさは、現在Siウェハで6インチ程度であり、GaAs、サファイア基板の大型化はさらに遅れている。加えて、単結晶基板は製造コストが高いために、チップ当りのコストが高くなる。

このように、従来の方法によって、良質な素子が作製可能な単結晶成長するには、基板材料の種類が極めて狭い範囲に限定されるという問題点を有していた。

一方、半導体素子を基板の法線方向に積層形成し、高集積化および多機能化を達成する三次元集積回路の研究開発が近年盛んに行われており、ま

であれば非晶質シリコンとなり、それ以上の温度であれば粒径が数百～数千Åの間で分布した多結晶シリコンとなる。ただし、多結晶シリコンの粒径およびその分布は形成方法によって大きく変化する。

さらに、非晶質または多結晶膜をレーザや棒状ヒータ等のエネルギービームによって熔融固化させる事によって、ミクロンあるいはミリメートル程度の大粒径の多結晶薄膜が得られている（Single Crystal silicon on non-single-crystal insulators, Journal of crystal Growth vol. 63, No. 3, October, 1983 edited by G. W. Cullen）。

このようにして形成された各結晶構造の薄膜結晶体にトランジスタを形成し、その特性から電子移動度を測定し、単結晶シリコンにおける電子移動度と比較すると、熔融固化による数μm～数mmの大粒径を有する多結晶シリコンでは単結晶シリコンの場合と同程度であり、数百Å～数千Åの粒径分布を有する多結晶シリコンでは単結晶シ

リコンの場合の 10^{-3} 程度であり、また、非晶質シリコンでは単結晶シリコンの場合の 2×10^{-4} 程度の電子の移動度が得られている。

この結果から、結晶粒内の単結晶領域に形成された素子と、粒界にまたがって形成された素子とは、その電気的特性に大きな差異のあることが分る。すなわち、従来法で得られていた非晶質上の堆積膜は非晶質又は粒径分布をもった多結晶構造となり、そこに作製された素子は、単結晶層に作製された素子に比べて、その性能が大きく劣るものとなる。そのために、用途としては簡単なスイッチング素子、太陽電池、光電変換素子等に限られる。

また、熔融固化によって大粒径の多結晶薄膜を形成する方法は、ウェハごとに非晶質又は単結晶薄膜をエネルギービームで走査するために、大粒径化に多大な時間を要し、量産性に乏しく、また大面積化に向かないという問題点を有していた。

[発明が解決しようとする問題点]

い、後工程のプロセス温度以上の耐熱性があれば任意の基体が使用可能であり、ガラスのような大面積の基体上にも単結晶薄膜を形成できる結晶の成長方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、基体の任意の位置に微小な単結晶を形成してから結晶成長させ、各単結晶が衝突するまで成長させたとき、その微小な単結晶の間隔により成長された単結晶の大きさも制御できることを特徴とする結晶の成長方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、種子となる多数の単結晶の面方位が揃っており、大きく成長させた多数の単結晶の面方位も揃い、その単結晶の上に形成した単体デバイスの特性のバラツキが小さくなり、集積化デバイスに適することを特徴とする結晶の成長方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、非晶質絶縁物基体上に単体デバイスが形成可能なほど充分大きな半導体単結晶を多数形成でき、例えば、石英ガラスのよう

に上述べたように、従来の結晶形成方法では、三次元集積化や大面積化が容易ではなく、デバイスへの実用的な応用が困難であり、優れた特性を有するデバイスを作製するために必要とされる単結晶を容易に、かつ低コストで形成することができなかった。

[発明の目的]

従って、本発明は上記の従来の問題点を解消し、三次元集積化や大面積化が容易でデバイスへの実用的な応用が容易で優れた特性を有する単結晶の成長方法を提供することを目的とする。

本発明の他の目的は、核形成密度の小さい非核形成面(S_{NDS})に、凝集するに充分薄く、かつ、単一体のまま凝集するに充分微細な面積を有する、原種子を配し、該原種子に熱処理を施して凝集を生起させることで面方位の制御された単結晶性の種子とし、該単結晶性の種子を起点として単結晶を成長させることを特徴とする結晶の成長方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、非晶質絶縁物基体を用

な安価で大面積の基体に高性能な単結晶デバイスを集積形成できることを特徴とする結晶の成長方法を提供することにある。

[問題点を解決するための手段及び作用]

本発明の第1の要旨は、基体上に単結晶性の種子を配し、該種子を起点として単結晶を成長させる結晶の成長方法において、

核形成密度の小さい表面を有する基体の表面に、凝集するに充分微細な表面積を有する原種子(primary seed)を配し、

該原種子に凝集を生起させる熱処理を施し、面方位の制御された単結晶性の種子とし、

該単結晶性の種子を起点として単結晶を成長させる結晶成長処理を施すことを特徴とする結晶の成長方法に存在する。

本発明の第2の要旨は、第1の要旨において、非核形成面は非晶質絶縁膜である結晶の成長方法に存在する。

本発明の第3の要旨は、第1の要旨及び第2の

要旨において、原種子の膜厚は $0.1\mu\text{m}$ 以下である結晶の成長方法に存在する。

本発明の第4の要旨は、第1の要旨乃至第3の要旨において、熱処理の温度は、原種子の融点以下である結晶の成長方法に存在する。

本発明の第5の要旨は、第1の要旨において、原種子の熱処理を水素雰囲気中で行う結晶の成長方法に存在する。

本発明の第6の要旨は、第1の要旨において、原種子の材料はゲルマニウム、シリコン、銅、銀、白金、パラジウム、Pt-Si合金あるいはInSn合金の中より選ばれる結晶の成長方法に存在する。

〔作用〕

本発明では上述した非核形成面上に配した結晶の原種子に熱処理を施して凝集を生起させる。すなわち、本発明は、凝集時に上述した原種子が面方位が揃って単結晶化する現象を利用し、方位の揃った単結晶性の種子を非核発生面上に配置し、

の面方位は一定の方位を有する面方位の揃った単結晶となることである。

本発明の原種子の材料としては、体積に対する表面積の占める割合が著しく大きく、その結果、表面エネルギーの減少を駆動力として表面エネルギーを最小にするため、固相でも原子が移動し、融点よりはるかに低い温度で凝集現象が起こる材料であればよい。好適な材料としては、Ge、Si、Cu、Ag、Au、Pt、Pd等の金属、あるいはPtSi、InSn等の合金が挙げられる。

なお、原種子を熱処理する温度は、原種子の材料及び膜厚等に関係するが、融点以下、凝集開始温度以上である。例えば、超薄膜の材料がGeの場合には第1図で示される凝集開始温度(600°C)以上、融点(937°C)以下で熱処理される。

なお、第1図からわかるように、凝集する温度は薄膜の膜厚の減少と共に低下する。Ge膜の場合、第1図に示すように、融点以下(937°C)

該種子から、選択的エピタキシャル成長をさせるものである。

このとき、非核形成面は、種子の表面に比べて核形成密度が小さいため、この面からは核形成及び結晶成長は起こらず、単結晶性の種子である微小な凝集体から選択的に結晶成長する。非核形成面の上に配した原種子の材料の厚さは、後述する熱処理を施した時に凝集するに充分薄い厚さである。例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の膜厚が好ましく、より好ましくは膜厚 $0.06\mu\text{m}$ 以下である。以下この膜を超薄膜と称する。

また、上記原種子の面積として、単一体のまま凝集するに充分微細な面積を有する。例えば、径で $7\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下、最適には $1\mu\text{m}$ 以下である。

上記原種子に融点以下の温度で熱処理を施すと、あたかも液相の様に凝集現象が起こり、該超薄膜は凝集体となる。そして、その特徴的な点は、形成された凝集体は単結晶であり、かつ、そ

で凝集が開始し、膜厚が 150\AA になると、凝集開始温度は 600°C にも低下する。なお、連続膜の場合 200\AA のGe薄膜をガラス、石英、熱酸化膜、CVD膜等の SiO_2 上に形成し、1時間、 700°C で熱処理すると膜に穴があき、分裂の前駆段階となる。 750°C で同時間熱処理をすると連続膜は固相で分裂し、数千 \AA のビーズ状となるため好ましくない。

一方、成長させる材料としては、Ge、Si、GaAs、GaAlAs等があげられる。すなわち、ホモエピタキシャル成長、ヘテロエピタキシャル成長のどちらをも行なうことができる。

結晶成長処理の方法は、CVD法、液相成長法等の適宜の堆積法を用いればよい。

〔実施例〕

(第1実施例)

以下に本発明の第1実施例を第2図及び第3図に基づき説明する。

シリコンウエハよりなる基体1に、常圧CVD法(基体温度 400°C)で SiO_2 層を堆積して

なる基体1上に、RFスパッタ法により、基体温度600℃で、Geよりなる膜厚200Åの超薄膜2を堆積させた(第2図(A))。

上記超薄膜2は多結晶性であり、基体1に垂直な方向の面方位は<100>であった。

次に、2μm角で、50μm間隔にバターニングし(第2図(B))、原種子3を形成した。バターニング法としては、フォトリソグラフと反応性エッチングを用いた。

次に、Ar雰囲気中で、750℃で1時間熱処理する。かかる熱処理を行なうと、原種子3は、あたかも、液相の様に凝集現象が起こり、凝集体4が得られた(第2図(C))。

透過電子顕微鏡による観察から、各々のGe凝集体4は内部に粒界をもたない単結晶性であり、<100>に基体1に垂直な方向の面方位が揃っていることが確認された。すなわち、凝集体4は熱処理前の面方位が維持されている単結晶性の種子となる。

この後、上記凝集体4を種子として、CVD法

したと理解される。

ラップとポリッシングによって結晶島を平坦化した後(第2図(E))、その上にP-channel MOSFETを作成し、その特性を調査したところ、単結晶Si(100)ウエハに作製したものと同等に動作し、正孔の移動度は $190 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、リーク電流は $10^{-12} \text{ A}/\mu\text{m}$ であり、良好な特性を示した。

(第2実施例)

本例では、 Al_2O_3 表面を有する基体1を用いた以外は、第1実施例と同様にSi単結晶性を種子上へヘテロエピタキシャル成長させた。

上記成長を行うと第1実施例の場合と同様に基体1に垂直な方向の面方位が<100>方位を向いており、40~50μmの大きさの結晶島が成長した。

上記結晶島に第1実施例と同様にその上にP-channel MOSFETを作成し、その特性を調査したところ、単結晶Si(100)ウエハに作製

で、Siのヘテロエピタキシャル成長を行なった。この成長条件は、

温度: 950℃

ソースガス: SiH_4 , Cl_2

0.6 sccm

エッチングガス: HCl

1.5 sccm

キャリアガス: H_2

100 sccm

圧力: 150 Torr

である。

上記成長を30分間行なうと、種子から、非核形成面である SiO_2 層上へと成長が進み、40~50μmもの大きさの単結晶(以下「結晶島」と称す)5が成長した(第2図(D))。

微小部X線回折装置において、30μmほどに絞ったX線で回折を各結晶島5について行なった結果、全て基体1に垂直な方向の面方位が<100>方位を向いていることが確認された。すなわち、Ge種子結晶の方位が承継されて成長

したものと同等に動作し、正孔の移動度は $190 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、リーク電流は $10^{-12} \text{ A}/\mu\text{m}$ であった。

(第3実施例)

本例では、第1実施例と同様の方法で、Geの凝集体を形成し、単結晶性の種子とした。

GaAsをMOCVD法によって、以下に示す条件で成長させた。基板温度は670℃、ソースガスはアルシン(AsH_3) 50 sccmとトリメチルガリウム(TMG) 2 sccm、キャリアガスとして H_2 を30 sccmとして、GaAsをGe凝集体から成る単結晶性の種子上へ結晶成長したところ、80分間で直径約40μmのGaAs単結晶島が成長し、Ge単結晶と方位が同一であることが微小部X線回折で確認された。この成長条件では SiO_2 上でGaAsは核形成されず、単結晶Ge上だけに成長し、 SiO_2 上を覆っていた。

(第4実施例)

本例は第1実施例と同様にしてGeの凝集体か

ら成る単結晶性の種子を形成し、次いで、Si単結晶を液相から該種子上へ成長させた。

Si単結晶は、SiをSn溶剤を用いて融解し、冷却開始温度900℃で成長させた。冷却速度は0.2℃/minであった。本方法では完全な単結晶が平坦にSiO₂上へ横方向成長し、しかも、CVD法と同様に面方位の揃った単結晶島を成長させることが可能であった。また、方位が揃っていることが微小部X線回折で確認された。

本例で形成した結晶島に第1実施例と同様にデバイスを作成したところ、単結晶Si(100)ウエハに作製したものと同等に動作した。

(第5実施例)

本例は、バターニングの間隔を100μmとした以外は第4実施例と同様にしてGeの凝集体から成る単結晶性の種子を形成し、次いで、GaAs単結晶を液相から該種子上へ成長させた。

GaAs単結晶は、Ga溶媒を用い、冷却温度

続いて、上記凝集体を種子として、CVD法でSiのエピタキシャル成長を以下の条件で行った。

基体温度：1000℃

ガス導入部：

SiH₄、C₂H₆：0.53slm

HCl：1.8 slm

H₂：100 slm

圧力：150 Torr

上記条件で成長を30分間行くと、シリコン単結晶は上記種子結晶を越えて非核形成面であるSiO₂ガラス基体上へとエピタキシャル成長し、その粒径は45～50μmであった。

(第7実施例)

石英基体上に、LPCVD法によって膜厚1000Åの多結晶シリコン超薄膜を形成した。続いて、上記多結晶シリコン超薄膜をフォトリソグラフ及び反応性イオンエッチングによって1.2μm角、60μm間隔にバターニングし、原種子を形成した。次に、上記原種子を水素雰囲気

は0.7℃/minであり、冷却開始温度750℃で結晶成長を行った。15分で70～100μm程の大型の単結晶島が成長され、しかも、方位が揃っていることが微小部X線回折で確認された。

本例で形成した結晶島に、第1実施例と同様にP-channel MOSFETを作成し、その特性を調べたところ、単結晶Si(100)ウエハに作製したものと同等に動作した。

(第6実施例)

SiO₂ガラス基体上にLPCVD法によって膜厚250Åの多結晶シリコン膜を形成した。続いて、上記多結晶シリコン膜をフォトリソグラフ及び反応性イオンエッチングによって0.4μm角、50μm間隔にバターニングし、原種子を形成した。次に、上記原種子を水素雰囲気中、常圧、1000℃で2分間アニールし、シリコンの凝集体から成る単結晶性の種子を形成した。透過電子顕微鏡による観察から、各々のシリコン凝集体は、内部に粒界を持たない単結晶であった。

気中、常圧、1010℃で3分間アニールし、シリコンの凝集体を形成した。透過電子顕微鏡による観察から、各々のシリコン凝集体は、内部に粒界を持たない単結晶であった。

続いて、上記凝集体を単結晶性の種子として、CVD法でSiのエピタキシャル成長を第6実施例と同様の条件で30分間行った。

得られた結晶は、上記種子結晶を越えて非核形成面である石英基体上へとエピタキシャル成長し、その粒径は57～60μmであり、角種子単結晶上に歩留り良く粒径の揃った単結晶を得ることができた。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明によれば面方位の揃った多数の大きな単結晶を形成できるので次のような効果がある。

①三次元集積化や大面積化が容易でデバイスへの実用的な応用が容易で優れた特性を有する単結晶の成長方法を提供することができる。

②核形成密度の小さい非核形成面(S_{MOS})

に、凝集するに充分薄く、かつ、単一体のまま凝集するに充分微細な面積を有する、原種子を配し、該原種子に熱処理を施して凝集を生起させることで面方位の制御された単結晶性の種子とし、該単結晶性の種子を起点として単結晶を成長させることを特徴とする結晶の成長方法を提供することができる。

③非晶質絶縁物基板を用い、後工程のプロセス温度以上の耐熱性があれば任意の基板が使用可能であり、ガラスのような大面積の基体上にも単結晶薄膜を形成できる結晶の成長方法を提供することができる。

④基体の任意の位置に微小な単結晶を形成してから結晶成長させ、各単結晶が衝突するまで成長させたとき、その微小な単結晶の間隔により成長された単結晶の大きさも制御できることを特徴とする結晶の成長方法を提供することができる。

⑤種子となる多数の単結晶の面方位が揃っており、大きく成長させた多数の単結晶の面方位も揃い、その単結晶の上に形成した単体デバイスの特

性のバラツキが小さくなり、集積化デバイスに適することを特徴とする結晶の成長方法を提供することができる。

⑥非晶質絶縁物基体上に単体デバイスが形成可能なほど充分大きな半導体単結晶を多数形成でき、例えば、石英ガラスのような安価で大面積の基体に高性能な単結晶デバイスを集積形成できることを特徴とする結晶の成長方法を提供することができる。

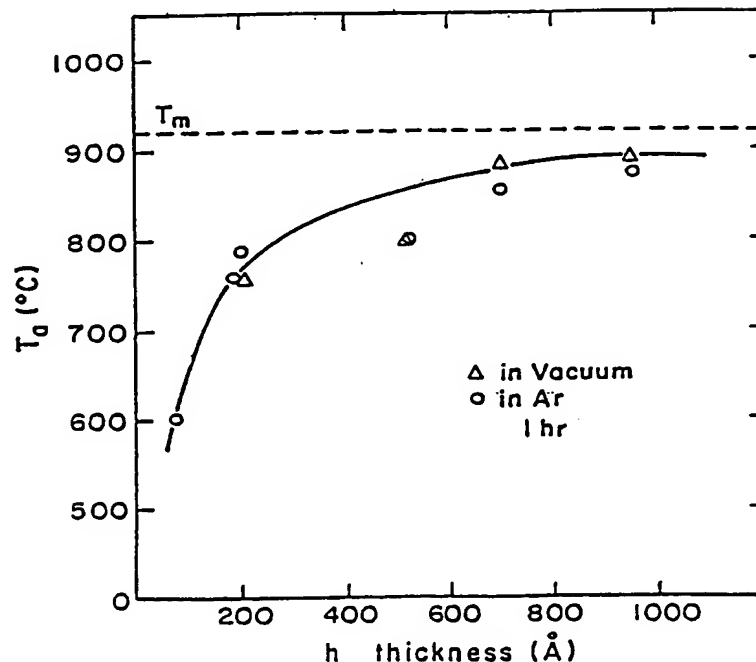
4. 図面の簡単な説明

第1図は、超薄膜の凝集についての膜厚と G_e の凝集温度との関係を示すグラフである。第2図及び第3図は本発明の実施例を説明するための図であり、第2図は工程図、第3図は斜視図である。

1…基体、2…超薄膜、3…原種子、4…凝集体、5…結晶島。

第1図

Temperature for Agglomeration



第 3 図

第 2 図

